



TITLE:

Deformation Mechanisms and Microstructure Evolution in HfNbTaTiZr High Entropy Alloy during Thermo-mechanical Processing at Elevated Temperatures(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

RAJESHWAR, REDDY ELETI

CITATION:

RAJESHWAR, REDDY ELETI. Deformation Mechanisms and Microstructure Evolution in HfNbTaTiZr High Entropy Alloy during Thermo-mechanical Processing at Elevated Temperatures. 京都大学, 2019, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2019-03-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21767>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により本文は2021-03-25に公開

京都大学	博士（ 工学 ）	氏名	RAJESHWAR REDDY ELETI
論文題目	Deformation Mechanisms and Microstructure Evolution in HfNbTaTiZr High Entropy Alloy during Thermo-mechanical Processing at Elevated Temperatures (HfNbTaTiZr ハイエントロピー合金の高温加工熱処理における変形機構と組織形成)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、等モル組成を有する HfNbTaTiZr ハイエントロピー合金の高温加工熱処理を通じたミクロ組織制御および特性制御を目指し、熱間加工に伴う組織形成機構と力学応答の関連を調べ、また組織制御した同合金の室温および高温における力学特性を調査・議論した実験研究の成果を取りまとめたものであり、6章から成っている。</p> <p>第1章は序論であり、本研究の背景と目的を示している。ハイエントロピー合金は、5種類以上の元素をほぼ等モル量ずつ混ぜ合わせて作製される、高い配置のエントロピーを有し単一固溶体を呈する合金と定義される。これは、ある特定の金属種に相対的に少量の他元素を混ぜ合わせた従来合金とは設計概念が大きく異なる新しい合金である。状態図の化学組成空間における中心近傍の組成を有するこうした合金は、材料科学の基礎的観点からも大変興味深い新材料である。中でも高融点金属を構成元素とする高融点ハイエントロピー合金は、体心立方（BCC）結晶構造を有する単相固溶体組織を示し、1000℃以上の高温で高い強度を示すなど、その優れた力学特性にも注目が集まっている。一方、これまでのハイエントロピー合金の研究は、実験室レベルで少量の合金を溶解・鋳造し、得られた試料をそのまま、あるいはせいぜい均質化熱処理を施して用いられることが多かった。金属材料の重要な特徴の一つはミクロ組織を有する点にあり、加工や熱処理によってミクロ組織を制御すると、同一化学組成であってもその特性を幅広く変化させることができる。従来金属・合金の工業生産において熱間・冷間加工や熱処理が種々の順序・組み合わせで施されるのは、素材の形状を制御することだけが目的ではなく、内部のミクロ組織を変化させ特性を制御するためである。ハイエントロピー合金の場合にも、加工熱処理を適用してミクロ組織を制御すれば、鋳造ままに近い状態で試験されてきた初期の研究とは異なる特性と知見が得られ、より優れた材料特性を実現することが可能であると考えられる。本研究は、高融点ハイエントロピー合金の一種である HfNbTaTiZr 等モル合金を題材とし、種々の条件下における熱間加工時の力学応答と組織形成過程を系統的に調べ、将来の実用化を睨んだ組織制御の可能性を探索する初めての試みである。</p> <p>第2章では、HfNbTaTiZr ハイエントロピー合金に対し、単相固溶体が安定な種々の温度（1000℃～1200℃）、種々のひずみ速度（10^{-4} s^{-1}～10^{-2} s^{-1}）での一軸圧縮試験を行なっている。高温圧縮試験時の応力ひずみ曲線から、高温での変形構成式を獲得し、$124\sim113 \text{ kJ mol}^{-1}$ という高温変形の活性化エネルギーを同合金で初めて獲得している。この活性化エネルギーは、金属材料の高温変形としては大変低い値であるが、変形解析から高いひずみ速度感受性指数（m 値）も得られており、このことと関係すると考えられる。高温圧縮材の組織観察より、同合金は高温変形時に動的再結晶を発現することを見出している。その結果、初期結晶粒の粒界に沿って微細な動的再結晶粒が形成された、いわゆるネックレス動的再結晶組織が形成された。しかしネックレス領域の結晶粒径は多くの変形条件で $1 \mu\text{m}$ 以下と非常に微細であることなど、本来動的回復が起こりやすく微細粒動的再結晶は発現しにくい BCC 金属・合金としては特異な様相を示した。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	RAJESHWAR REDDY ELETI
<p>第3章では、前章の結果を受け、高温圧縮変形時の動的再結晶挙動を精緻に調査している。高温圧縮ひずみ量を変化させた試料の組織観察より、動的再結晶に先立って初期粒界の顕著なバルジングが生じ、それが微細動的再結晶粒の形成につながっていることを明らかにしている。バルジングの形態は不規則かつ微細な矩形状であり、BCC 金属・合金ではかつて見られていない特徴的なものであること、Ni₃Al などの面心立方構造を有する金属間化合物で報告されているバルジングにむしろ類似していることを見出した。また、ネックレス構造が形成された段階で一旦高温圧縮を止め、表面研磨とマイクログリッドを描いたのち再度高温圧縮を施した結果、微細動的再結晶粒領域で粒界すべりが生じていることを確認している。粒界すべりの発現は、前章で得られた高い m 値と符合するものである。また粒界すべりの進行によって、ネックレス構造（初期結晶粒界領域）の結合部の形態が、Y 型から X 型に変化することも見出している。粗大な未再結晶領域と微細粒領域からなる不均一ネックレス組織における粒界すべりの発現は、これまでに報告されたことのない興味深い現象である。</p> <p>第4章では、動的再結晶組織を無負荷状態で焼鈍することにより、その静的再結晶および粒成長挙動を調査している。試験片を 1000℃、10^{-3} s^{-1} で相当ひずみ 0.69 まで熱間圧縮してネックレス動的再結晶組織を形成させ、その後 1000℃で種々の時間静的焼鈍を施した結果、保持時間 900 秒までは微細粒ネックレス組織が安定に維持されるが、その後急激な粒成長が生じること、また未再結晶変形組織からの新たな静的再結晶はほとんど生じないことを明らかにしている。こうした結果は、変形下での動的再結晶挙動と、無負荷状態での静的再結晶・粒成長挙動が大きく異なることを意味している。</p> <p>第5章では、平均粒径 $6 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ の種々の粒径の HfNbTaTiZr 合金試料を作製し、室温引張試験を行なって力学特性を系統的に調べている。その結果、通常の金属で観察される結晶粒微細化強化が、本合金ではほとんど見られないこと、また降伏後の加工硬化がきわめて抑制されることを発見している。変形挙動と変形組織の精緻な検証の結果、高融点合金の室温変形にも関わらず、部分的に粒界すべりが生じている可能性が示された。これらはいずれも、従来金属の常識に沿わない特異な現象である。特に結晶粒微細化強化の欠落と、低温域及び高温域での粒界すべりの多発は、HfNbTaTiZr 合金における粒界の特殊性を示唆するものであると考えられる。</p> <p>第6章は総括であり、本研究で得られた結果を要約しまとめている。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、等モル組成を有する HfNbTaTiZr ハイエントロピー合金の高温加工熱処理を通じたミクロ組織制御および特性制御を目指し、熱間加工に伴う組織形成機構と力学応答の関連、および組織制御した同合金の室温力学特性を調査・議論した実験研究の結果を取りまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. HfNbTaTiZr ハイエントロピー合金に対し、体心立方 (BCC) 構造の単相固溶体が安定な種々の温度 ($1000^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$)、種々のひずみ速度 ($10^{-4} \text{ s}^{-1} \sim 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) での一軸圧縮試験を行ない、高温圧縮試験時の応力ひずみ曲線から高温での変形構成式を獲得して、高温変形の活性化エネルギーやひずみ速度感受性指数などの重要なパラメータを明らかにした。また高温圧縮材の組織観察より、同合金は高温変形時に動的再結晶を発現することを見出した。さらに、動的再結晶組織を無負荷状態で焼鈍することにより、静的再結晶および粒成長挙動を調査し、変形下での動的再結晶挙動と、無負荷状態での静的再結晶・粒成長挙動が大きく異なることを見出した。

2. 高温圧縮変形時の動的再結晶挙動を精緻に実験調査し、動的再結晶に先立って初期粒界の顕著なバルジングが生じ、それが微細な動的再結晶粒の形成につながっていること、さらにバルジングの形態は不規則かつ微細な矩形状であり、面心立方 (FCC) 構造を有する金属間化合物で報告されているバルジングにむしろ類似しているなど、BCC 金属・合金としては特異な動的再結晶であることを見出した。また、微細動的再結晶粒領域で粒界すべりが生じていることを明らかにし、試料が粗大な未再結晶領域と微細粒領域からなる不均一ネックレス組織を有していても粒界すべりが発現し、試料全体の塑性変形に対して支配的な影響を与えうることを初めて明らかにした。

3. 種々の粒径の試料を作製し、室温引張試験を行なって力学特性を系統的に調べた結果、通常の金属で観察される結晶粒微細化強化が、本合金ではほとんど見られないこと、また降伏後の加工硬化が大きく抑制されることを明らかにした。高融点合金の室温変形にも関わらず、部分的に粒界すべりが生じている可能性を見出した。

以上の成果をまとめた本論文は、新しい概念の合金として注目されるハイエントロピー合金の一種である HfNbTaTiZr 等モル合金に対して BCC 単相が安定な温度域での高温圧縮試験を系統的に実施し、高温加工中の組織形成過程を明らかにするとともに、高温および室温における変形機構に関する新たな知見を得たものであって、学術上寄与するところが少なくない。本論文で得られた成果は、BCC ハイエントロピー合金の将来の実用化の際の加工熱処理による組織制御のための指針的な役割を果たすことも期待される。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 31 年 2 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、(平成 33 年 3 月 24 日までの間) 当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。